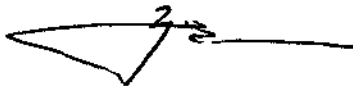


ЗАХАРОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА  $\alpha$ -АМИНОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



КАЗАНЬ - 2003

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений и кафедре аналитической химии Казанского государственного университета

Научные руководители:

доктор химических наук,  
профессор Р.А. Черкасов

кандидат химических наук,  
доцент А.Р. Гарифзянов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор МБ. Газизов

доктор химических наук,  
профессор Н.А. Улахович

Ведущая организация:

Институт органической и физической  
химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН

Защита состоится «6» июня 2003 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлёвская 18, НИХИ имени А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

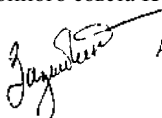
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан «18» апреля 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета К 212.081.04

кандидат химических наук



А.Г. Зазыбин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке НТП «Университеты России - фундаментальные исследования» (гранты № 015.05.01.18 и УР 0.5.01.008) и совместной программы CRDF и Минобрнауки РФ «Basic Research & Higher Education» (фант REC-007).

**Актуальность** работы. Неослабевающий интерес к  $\alpha$ -аминофосфорильным соединениям (АФС) исследователей в области **элементоорганической** и органической химии, биохимии, биологии, медицины и в смежных дисциплинах связан, прежде всего, с их высокой и разнообразной биологической активностью. **Фосфорорганические** аминокислоты выделены из природных объектов; среди синтетических АФС найдены вещества с бактерицидными, антибиотическими, **канцеростатическими** и другими свойствами, представляющими фармакологический интерес.

Хотя физиологическая активность является наиболее привлекательным и важным свойством АФС, она далеко не ограничивает сферы их практического использования. В последние годы появились многочисленные сведения о тех областях применения АФС, которые базируются на их **комплексобразующей** способности. Будучи полифункциональными **фосфорорганическими** соединениями, они способны выступать в качестве моно-, би- и **полидентатных лигандов**, что нашло использование при создании новых **экстрагентов, ионселективных** электродов, транспортных агентов и других новых высокотехнологичных продуктов.

Развитие экстракционных методов разделения и концентрирования металлов связано с непрерывным поиском новых реагентов, удовлетворяющих растущим требованиям химической технологии и аналитической химии. АФС представляют собой класс веществ, сочетающих в себе структурные признаки двух типов экстракционных реагентов - нейтральных **фосфорорганических соединений (трибутилфосфат, трибутилфосфиноксид и т. п.)** и аминов (**триоктиламин, дилауриламин** и др.). Такое сочетание функциональных групп обуславливает высокую эффективность и селективность АФС в процессах жидкостной и мембранной экстракции, и, как ранее было показано в исследованиях, проведённых в Казанском университете, предопределяет также перспективность применения АФС в процессах разделения катионов металлов.

Для более полного и глубокого понимания механизмов экстракции и мембранного транспорта важным представляется изучение физико-химических характеристик обсуждаемых соединений, таких, как константы ионизации и коэффициенты распределения АФС между водой и органическими растворителями. Информация в литературе на этот счёт крайне скудна. Установление взаимосвязи этих характеристик АФС со структурными факторами позволит создавать новые экстракционные реагенты с заданными селективностью и **эффективностью**, необходимыми для **комплексобразования** с тем или иным катионом или нейтральным веществом.

Следует также отметить, что при экстракции катионов переходных металлов с использованием АФС экстракция ведётся из кислых сред. В этой связи для установления **детального механизма** экстракции данные об экстракции

неорганических кислот в системах **вода-(АФС/органический растворитель)** представляют не только значительный интерес, но зачастую без этих сведений невозможно представить себе сущность исследуемых химических процессов.

Цель работы состоит в получении большого ряда  **$\alpha$ -аминофосфорильных** соединений с различными заместителями в **аминометилфосфинильном** остоле, исследовании их **кислотно-основных**, экстракционных свойств по отношению к неорганическим кислотам и ионам благородных металлов, а также двухфазных равновесий с их участием.

**Научная новизна** работы. Синтезирован и описан ряд новых АФС (более 50), включающий  **$\alpha$ -аминофосфонаты,  $\alpha$ -аминофосфинаты и  $\alpha$ -аминофосфиноксид;** для новых и описанных ранее АФС (80 соединений) впервые **определены константы ионизации в водно-2-пропанольных** средах и установлены основные закономерности влияния структурных факторов, а **также** характеристик среды на **кислотно-основные свойства**. Для некоторых из полученных веществ определены **коэффициенты** распределения между водой и рядом органических растворителей, обсуждается их **взаимосвязь** с факторами строения. На примере нескольких АФС изучена экстракция ряда неорганических кислот, а также ионов благородных металлов из солянокислых сред.

Практическая значимость работы. Разработаны методы синтеза ряда новых **АФС**, и получены экспериментальные данные об их **кислотно-основных** свойствах. Эти результаты необходимы при изучении разнообразных процессов с участием АФС, например, **экстракционных**, а также при создании новых **аналитических** методов и устройств. Получены новые данные по жидкостной экстракции **неорганических** кислот и ионов благородных металлов (**Pt, Pd, Au**) при помощи различных АФС. На основе этого разработан метод отделения перечисленных ионов от сопутствующих элементов (**Fe, Cu, Co, Ni**). Определены коэффициенты распределения некоторых АФС между водой и рядом органических растворителей.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы докладывались на XV Международной **конференции** по химии фосфора (**ICPC XV**), **Сендай** (Япония), 2001; конференции «Современные проблемы органической химии» Новосибирск, 2001; XIX Украинской конференции по органической **химии**, г. Львов (Украина), 2001 г; XII Международной конференции по химии фосфора (**ICPC-XII**), Киев 1999; XI Международной конференции по химии фосфора (ICPC-XI), Казань 1996; по теме диссертации имеется две публикации в научных журналах Phosphorus, Sulphur Silicon & Related Elements и Журнале общей химии (в печати).

**Структура** и объём работы. Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, **обсуждение** результатов, экспериментальную часть, заключение, выводы, список цитируемой литературы. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного **текста**, включая 28 **таблиц**, 28 рисунков; библиография содержит 139 наименований.

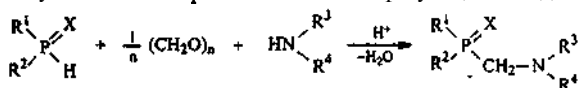
В литературном обзоре рассмотрены методы **синтеза**, и экстракционные свойства  **$\alpha$ -аминофосфорильных** соединений различного строения. Проводится сравнение с **аналогичными** свойствами **экстрагентов** других типов. Во второй главе (обсуждение результатов) описываются методы синтеза АФС и приводятся характеристики вновь синтезированных соединений, результаты изучения их **кислотно-основных** и экстракционных свойств по отношению к ионам металлов и к

неорганическим кислотам, а также коэффициентов распределения. В третьей главе описываются результаты проведённой экспериментальной работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

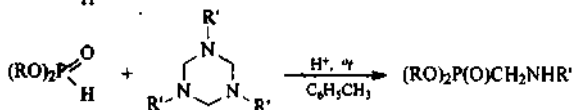
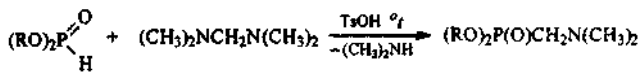
### 1. Синтез и кислотно-основные свойства аминифосфорильных соединений

Большинство из синтезированных АФС, содержащих различные структурные фрагменты, были получены по реакции Кабачника-Филдса **однореакторным** методом в **трёхкомпонентной** системе **гидрофосфорильное соединение-формальдегид-амин** в среде бензола или толуола в присутствии каталитических количеств *n*-толуол-сульфокислоты в условиях **азеотропной** отгонки образующейся воды.



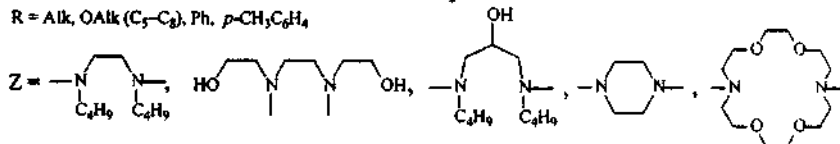
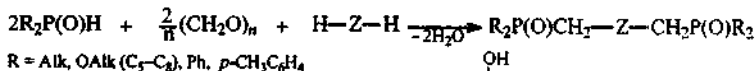
$R^1 = R^2 = \text{Alk (C}_5\text{--C}_8\text{), Ph, } p\text{-Tol; AlkO (C}_1\text{--C}_6\text{), цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{; } R^3 + R^4 = (CH_2)_4, (CH_2)_2O(CH_2)_2, \text{Alk (C}_1\text{--C}_4\text{); X = O, S.}$

**N,N-Диметиламинометилфосфонаты** были получены по реакции Манниха взаимодействием **диалкилфосфитов** в кипящем толуоле в условиях кислого катализа с **N,N,N',N'-тетраметилдиаминометаном**. Для получения **N-алкиламинометилфосфонатов** был использован метод **аминометилирования** диалкилфосфитов **N,N'.N''-триалкилгексагидротриазином**.

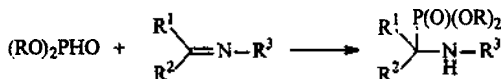


Необходимость модификации классического **трёхкомпонентного** метода Кабачника-Филдса связано с тем, что низкокипящий **диметиламин** неудобен в обращении в условиях его проведения, а при использовании первичных аминов в **трёхкомпонентной** схеме велика вероятность образования продуктов **N,N-бисфосфоналкилирования**.

В реакцию Кабачника-Филдса с **гидрофосфорильными** соединениями вводились также **диамины**.
















Для синтеза ряда соединений мы применили «иминный» вариант реакции Пудовика - присоединение гидрофосфорильных соединений к алифатическим азометинам в отсутствие растворителя с использованием в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты или без него.









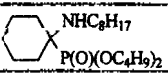



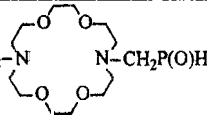

$$(C_6H_{11})_2PHO + \text{N-vinylpyrrolidine} \xrightarrow[\text{rt}]{H^+} \text{N-vinyl-1-(dicyclohexylphosphoryl)pyrrolidine}$$
$$2 (C_5H_{11})_2P(O)CH_2NHC_6H_5 + \text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\Delta/\text{MFA}]{K_2CO_3}$$

$$\longrightarrow (C_5H_{11})_2P(O)CH_2N(C_6H_5)CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_6H_5)P(O)(C_5H_{11})_2$$

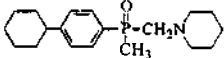
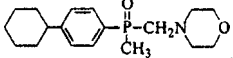
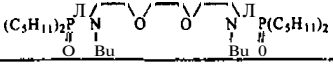
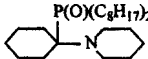
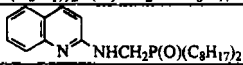
Таблица 1

№	Формула вещества	Т.кип., °C (p, мм рт. ст.) или т.пл., °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (n <sub>D</sub> <sup>t</sup> )	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> (d <sub>4</sub> <sup>t</sup> )	δ <sub>p</sub> , м.д.	pK <sub>a</sub> <sup>*</sup> [pK <sub>a</sub> <sup>ω%</sup> ]
1	2	3	4	5	6	7
I	<chem>(CH3O)2P(O)CH2N</chem> 	84(0.3)	1.4660 <sup>15</sup>	1.0839 <sup>15</sup>	22	5.54
II	<chem>(CH3O)2P(O)CH2N</chem> 	101(0.35); 95(0.23)	1.4675 <sup>15</sup>	1.1666 <sup>11</sup>	18	3.27
III	<chem>(C2H5O)2P(O)CH2N</chem> 	96(0.38)	1.4570 <sup>15</sup>	1.0436 <sup>15</sup>	23	5.73; [5.19 <sup>25</sup> ] [6.54 <sup>100</sup> ]

1	2	3	4	5	6	7
IV	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2N$ 	108-109(0.37)	1.4572 <sup>15</sup>	1.1317 <sup>15</sup>	19	3.30; [3.90] <sup>100</sup>
V	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2N(CH_3)_2$	70-72(0.4)	1.4303	1.0070	25	[6.16] <sup>100</sup>
VI	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	66-66.5(0.15)	1.4343	0.9865	26	5.80; [6.60] <sup>100</sup>
VII	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2NHCH(CH_3)_2$	78-79(0.45)	1.4315 <sup>25</sup>	1.0196 <sup>25</sup>	24	[6.94] <sup>100</sup>
VIII	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2NHC_4H_9$	109-113(0.4)	1.4372	0.9783	25	[6.93] <sup>100</sup>
DC	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2NHC(CH_3)_3$	82-84(0.33)	1.4330 <sup>15</sup>	1.0177 <sup>15</sup>	24	[6.39] <sup>100</sup>
X	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N(CH_3)_2$	91-92(0.45)	1.4324	0.9982	21	[6.15] <sup>100</sup>
XI	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	98(0.5)	1.4355	0.9722	24	[6.66] <sup>100</sup>
XII	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	105-106(0.35)	1.4484	0.9848	23	[6.56] <sup>100</sup>
XIII	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	117(0.35)	1.4558	0.9930	23	[3.93] <sup>100</sup>
XIV	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	81-82(0.47)	1.4318	0.9644	22	5.78
XV	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	99-100(0.38)	1.4498	1.0005	23	5.67
XVI	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	106(0.38)	1.4516	1.0246	24	3.37
XVII	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2N(i-C_3H_7)_2$	92-93(0.3)	1.4342	0.9873	25	5.42
XVIII	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2NHC(CH_3)_3$	101-103(0.3)	1.4346	0.9586	25	6.37
XIX	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH(i-C_3H_7)NHC_3H_7-i$	(112) для HCl-соли [EtOAc]	—	—	24	[4.52] <sup>25</sup>
XX	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2N(с-с-C_6H_{11})C_4H_9$	130-133(0.28)	1.4581	0.9775	26	4.94
XXI	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N$ 	112(0.14)	1.4578 <sup>15</sup>	0.9834 <sup>15</sup>	23	5.37; [4.77] <sup>25</sup>
XXII	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N$ 	126(0.23)	1.4589 <sup>15</sup>	1.0433 <sup>15</sup>	22	3.00; [3.62] <sup>100</sup>
XXIII	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N(CH_3)_2$	109-110(0.42)	1.4322	0.9612	23	[6.15] <sup>100</sup>
XXIV	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	117-118(0.41)	1.4395	0.9521	23	5.46; [6.48] <sup>100</sup>
XXV	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2NHCH(CH_3)_2$	116-117(0.41)	1.4321 <sup>25</sup>	0.9508 <sup>25</sup>	20	5.79
XXVI	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2NHC_4H_9$	122-123(0.3)	1.4365 <sup>25</sup>	0.9426 <sup>25</sup>	19	5.66
XXVII	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2NHCH_2CH(CH_3)_2$	127(0.36)	1.4370 <sup>25</sup>	0.9463 <sup>25</sup>	22	5.29
XXVIII	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2NHC(CH_3)_3$	113-116(0.32)	1.4368	0.9441	14	6.08
XXIX	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2NH$ 	163-166(0.38)	1.5042	1.0502	26	4.69
XXX	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2N$ 	140-143(0.23)	1.4601 <sup>15</sup>	0.9816 <sup>15</sup>	21	5.19; 4.73 <sup>25</sup> ; [5.98] <sup>100</sup>
XXXI	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2N$ 	152-153(0.34)	1.4547	1.0065	24	2.84; [2.52] <sup>25</sup>
XXXII	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	117-119(0.22)	1.4416	0.9901	25	5.40
XXXIII	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2NHC_6H_{13}$	155-158(0.25)	1.4469	0.9756	23	5.81; [5.34] <sup>25</sup>
XXXIV	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2NHC(CH_3)_3$	135(0.37)	1.4393	0.9394	18	5.94

1	2	3	4	5	6	7
XXXV	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2NH-$ 	183-185(0.19)	1.5017	1.0412	26	4.50; [4.04] <sup>25</sup>
XXXVI	$(i-C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2NHC_8H_{17}$	—	1.4457	0.9720	32	5.81; [5.32] <sup>25</sup>
XXXVII	$(C_6H_{13}O)_2P(O)CH_2N$ 	156-158(0.33)	1.4587	0.9527	26	5.05
XXXVIII	$(C_6H_{13}O)_2P(O)CH_2N$ 	154-155(0.41)	1.4569	0.9584	25	2.72
XXXIX	$(C_6H_{13}O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	157-158(0.31)	1.4451	0.9291	25	5.23
XL	$(cyclo-C_6H_{11}O)_2P(O)CH_2N$ 	170-173(0.38)	1.4894	1.0159	27	5.38; [4.79] <sup>25</sup>
XLI	$(cyclo-C_6H_{11}O)_2P(O)CH_2N$ 	180-183(0.38)	1.4912	1.0356	28	3.11
XLII	$(cyclo-C_6H_{11}O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	162-164(0.25)	1.4768	0.9924	27	5.62
XLIII	$(C_4H_9O)_2P(S)CH_2N$ 	129-131(0.39)	1.4839	0.9868	90	5.22
XLIV	$(C_4H_9O)_2P(S)CH_2N$ 	140-142(0.38)	1.4820	1.0018	88	2.67
XLV	$(C_4H_9O)_2P(S)CH_2N(C_2H_5)_2$	124-126(0.43)	1.4682	0.9737	86	5.27
XLVI	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N(C_5H_{11})CH_2CH_2OH$	—	1.4421	0.9568	16	—
XLVII	$(AmO)_2CH_2P(O)N$  $NCH_2P(O)(OAm)_2$	—	1.4630	0.9844	28	[3.31] <sup>25</sup>
XLVIII	$[(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2]_2NC_6H_{13}$	—	1.4495	0.9884	21	—
XLIX	$[(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2]_2NC_8H_{17}$	—	1.4490	0.9840	24	—
L	$(i-OctO)_2P(O)CH_2N(C_4H_9)Oct$	—	1.4430	—	25	—
LI	$(i-OctO)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	—	1.4396	—	26	—
LII	$[(OctO)_2P(O)CH_2N(C_4H_9)CH_2]_2$	—	1.4458	—	24	—
LIII	$[(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N(C_4H_9)CH_2]_2$	—	1.4406	—	24	—
LIV	$[(C_8H_{17}O)_2P(O)C(i-Bu)(CH_3)NH(CH_2)_3]_2$	—	1.4646	0.9740	26	—
LV		—	1.4581	0.9812	30	4.98; [4.67] <sup>25</sup>
LVI	$(C_5H_{11})_2P(O)CH_2NHC_4H_9$	154- 157(0.3) (26-28)	1.4650 <sup>25</sup>	—	42	—
LVII	$Hex_2P(O)CH_2N$ 	170- 173(0.2)	1.4788 <sup>15</sup>	0.9865 <sup>15</sup>	39	5.19; [4.96] <sup>23</sup>
Lvm	$Hex_2P(O)CH_2N$ 	178- 179(0.1)	1.4572	1.0180	40	3.20; [3.05] <sup>25</sup>
LIX	$Hex_2P(O)CH_2N$  $NCH_2P(O)Hex_2$	(61-62)	—	—	42	4.00; [3.95] <sup>25</sup>
LX	$Hex_2P(O)CH_2-N$  $N-CH_2P(O)Hex_2$	—	1.4808	—	44	—



1	2	3	4	5	6	7
LXI		(67-68)	—	—	52	5.45; [5.10 <sup>25</sup> ]
LXII		(44-45)	—	—	51	2.65; [2.27 <sup>25</sup> ]
LXIII		(32)	—	—	43	[3.81 <sup>25</sup> ]
LXIV		(43)	—	—	37	[4.60 <sup>25</sup> ]
LXV	$[(C_8H_{17})_2P(O)CH_2N(Bu)CH_2]_2$	—	1,4648	—	48	—
LXVI	$[Ph_2P(O)CH_2N(Bu)CH_2]_2$	(65)	—	—	46	6.12
LXVII	$[(C_8H_{17})_2P(O)CH_2N(Bu)CH_2]_2CH(OH)$	—	1,4887	—	49	[4.27 <sup>25</sup> ]
LXVIII	$Ph_2P(O)CH_2N \text{ (piperidine) } NCH_2P(O)Ph_2$	(147)	—	—	43	—
LXIX	$[Ph_2P(O)CH_2N(Bu)CH_2]_2CH(OH)$	—	1,5004	—	50	—
LXX	$[Ph_2P(O)CH_2N(CH_2CH_2OH)CH_2]_2$	(128)	—	—	48	—
LXXI	$p\text{-Tol}P(O)CH_2N(C_8H_{17})CH_2CH_2OH$	—	1,4956	—	47	—
LXXII	$[p\text{-Tol}P(O)CH_2N(CH_2CH_2OH)CH_2]_2$	(162-164)	—	—	48	—
LXXIII	$(C_8H_{17})_2P(O)C(CH_3)_2NHC_8H_{13}$	—	1,4725	—	53	5.53; [5.32 <sup>25</sup> ]
LXXIV	$(C_8H_{17})_2P(O)CH_2NHC_8H_{17}$	(48)	—	—	48	—
LXXV		—	1,4925	—	53	—
LXXVI	$C_6H_5P(O)(OC_7H_{15})CH_2N \text{ (piperidine) }$	169- 170(0.4)	1.5068	0.9856	32	521; [4.74 <sup>25</sup> ]
LXXVII	$C_6H_5P(O)(OC_7H_{15})CH_2N \text{ (morpholine) }$	176- 177(0.4)	1.5088	0.9908	31	3.13; [2.64 <sup>25</sup> ]
LXXVIII	$(i-C_8H_{17}O)_2P(O)C(CH_3)_2NHC_8H_{17}$	—	1.4705	0.9785	26	[5.41 <sup>25</sup> ]
LXXIX	$(i-C_8H_{17}O)_2P(O)CH_2NHC_8H_{13}$	—	1.4721	0.9702	26	[5.49 <sup>25</sup> ]
LXXX	$(C_{10}H_{21})_2CH_2P(O)N \text{ (piperidine) } NCH_2P(O)(C_{10}H_{21})$	(51-52)	—	—	51	—

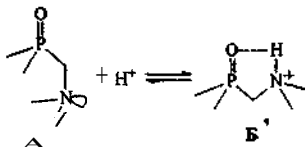
Для изучения кислотно-основных свойств синтезированных нами АФС мы использовали метод потенциометрического титрования в смесях 2-пропанол-вода в соотношениях 50:50 и 75:25. Кроме того, при достаточной растворимости были определены  $pK_a$  в воде. Из полученных результатов определения  $pK_a$  (табл.1) можно вывести ряд наиболее общих закономерностей, **связывающих** строение и основность изученных **аминофосфорильных** соединений.

Все изученные  **$\alpha$ -аминофосфорильные** соединения значительно уступают по основности своим прекурсорам —**соответствующим** аминам - величины их  $pK_a$  различаются на 4–5 логарифмических единиц. Такого рода изменения основности аминов в результате их **фосфорилирования** вполне объяснимы, если учесть значительный **электроноакцепторный** эффект фосфорильной группы. Обращает на

себя внимание то обстоятельство, что окружение атома фосфора оказывает лишь слабое влияние на величины  $pK_a$ . Как видно из таблицы 1, различия в величинах  $pK_a$  **гексильных** производных в парах соединений (XXXVII, LVII и XXXVIII, LVIII) составляют  $\sim 0,2-0,5$  единицы  $pK_a$ , что связано с увеличением **донорных** свойств заместителя при переходе от **гексилокси-** к **гексильной** группе.

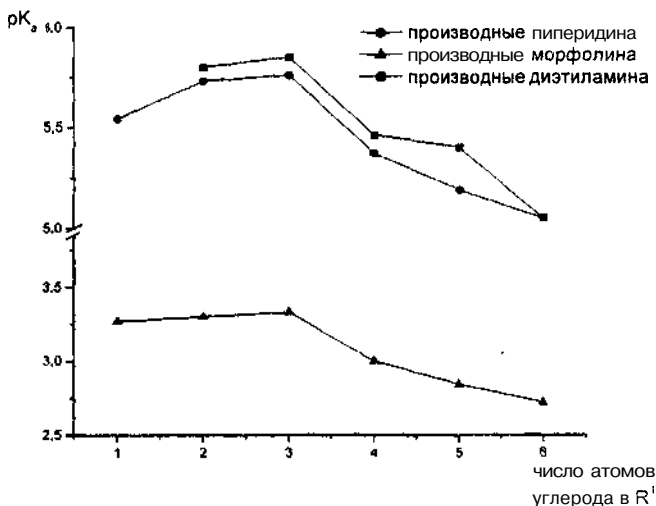
Отметим, что при замене **фосфорильной** группы на **тиофосфорильную** наблюдается отчётливая тенденция уменьшения основности, очевидно благодаря несколько более высокой **электроноакцепторной** способности **тиофосфорильной** группы. Так, наблюдается понижение основности при замене кислорода на серу во всех трёх парах (XXIV) и (XLV), (XXI) и (XLIII), (XXII) и (XLIV) на  $0,15-0,33$  единицы  $pK_a$ . Кроме того, определенный вклад в увеличение **основности** должна вносить стабилизация **протонированной** формы **АФС\*** за счёт водородного внутримолекулярного связывания кислорода фосфорильной группы с присоединившимся **протоном**.. В  **$\alpha$ -аминотиофосфонатах** роль подобной стабилизации будет гораздо меньше, поскольку, как известно, атом серы **мнее** склонен к образованию водородных связей.

Производные, содержащие третичный атом **азота**, являются несколько более слабыми основаниями по сравнению с их аналогами, в которые входит вторичный атом **азота**. Так, при сравнении в парах соединений (XXIV) и (XXIV), (XXVI) и (VIII), (XXXII) и (XXXIII) (**диэтиламино-** и **алкиламино-производные**) различие в основности составляет  $0,2-0,4$  единицы  $pK$ . Наблюдаемое явление обусловлено тем обстоятельством, что в молекулах  **$\alpha$ -аминофосфонатов** с третичным атомом азота из-за отталкивания диполей полярных связей  $P \rightarrow O$  и  $C \rightarrow N$  предпочтительной является **транс(или гош-)-ориентация** атома азота относительно кислорода фосфорильной группы (структура А).



**Следовательно**, процесс протезирования этих соединений должен сопровождаться **конформационным** переходом для образования **внутримолекулярной** водородной связи в **Н-комплексе** Б. Очевидно, такой переход не имеет места для вторичных АФС, в молекулах которых атомы **фосфорильного** кислорода и азота уже связаны водородной связью, что вносит определенный вклад в повышение основности.

Во всех изученных гомологических рядах **диалкиламинометилфосфонатов** прослеживается одна и та же **тенденция**: снижение основности соединения с увеличением длины углеводородного радикала при фосфорильной группе (рис.1).



**Рис.1** Зависимость  $pK_a$  ряда гомологичных О,О-диалкил- $\alpha$ -аминометилфосфонатов  $(R^1O)_2P(O)CH_2NR^2R^3$  от числа углеродных атомов  $[n]$  в  $R^1$  (вода-2-пропанол, 1:1).

Возможно, отмеченный феномен связан с внутримолекулярными гидрофобными взаимодействиями между липофильными частями молекулы аминоксфорильного соединения, которые, наряду с эффектом стабилизации протонированной формы посредством водородной связи, осуществляют контроль над кислотно-основными свойствами молекулы в целом. При этом увеличение длины алкильных групп при фосфорильном центре, начиная с пропильной, приводит к понижению  $pK_a$ .

На основе полученных нами данных о константах диссоциации в различных средах [содержание воды 25, 50 и 100% (об.)], были построены графические зависимости, отражающие взаимосвязь  $pK_a$  исследованных АФС в среде с определенным содержанием воды с аналогичными значениями  $pK_a$  в других средах (рис. 2 и 3). Как и следовало ожидать, при понижении содержания спирта а растворителе от 75 до 0% значения  $pK_a$  возрастают в среднем на 2-2.5 единицы. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что меняющиеся структурные факторы не оказывают сколь нибудь заметного влияния на линейный характер полученных зависимостей.

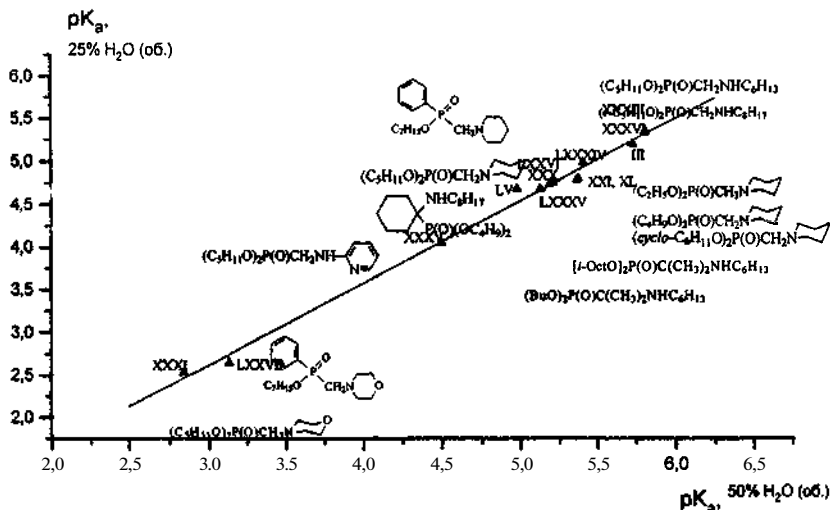


Рис.2. Взаимосвязь между константами диссоциации АФС в средах вода-2-пропанол; содержание воды 50 и 25% (объёмн.);  $298 \pm 0,4$  К.  
 $pK_a^{25\%} = 0,959 pK_a^{50\%} - 0,267$ ;  $R=0,997$ ;  $N=13$

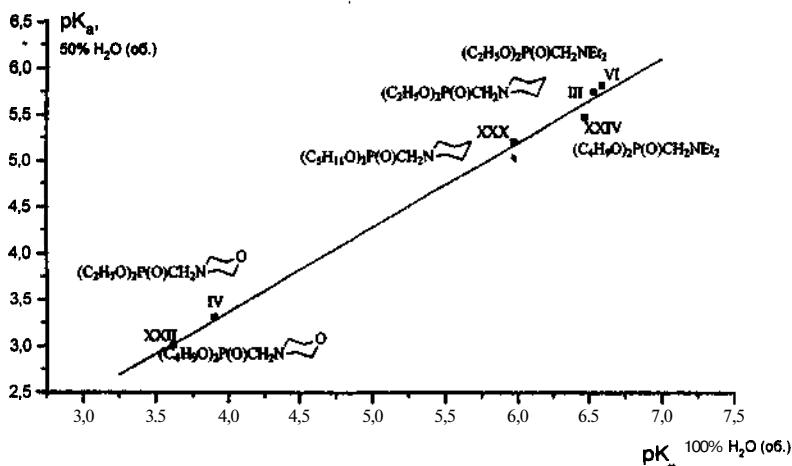


Рис.3. Взаимосвязь между константами диссоциации некоторых АФС воде и смеси вода-2-пропанол 50:50;  $298 \pm 0,2$  К  
 $pK_a^{50\%} = 0,908 pK_a^{100\%} - 0,264$ ;  $R=0,998$ ;  $N=6$

## 2. Коэффициенты распределения аминоксифосфорильных соединений между водой и органическими растворителями

С целью определения значений коэффициентов распределения нами были изучены двухфазные равновесия для ряда АФС, включающего  $\alpha$ -аминофосфонаты и  $\alpha$ -аминофосфиноксиды, в системах вода–органический растворитель, в качестве которых нами были выбраны среды различной природы - хлороформ, толуол, четырёххлористый углерод, нитробензол и *n*-гептанол.

Таблица 2

Величины логарифмов коэффициентов распределения  $[\lg D]$  АФС между водой и органическими растворителями.

№	$\lg D$				
	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
XVI	1,57	1,13	1,27	—	—
XXI	1,00	1,44	1,79	—	—
XXII	1,76	1,86	2,58	—	—
XXIV	1,43	2,08	2,37	—	—
XXX	2,45	—	—	3,33	—
XLIII	2,66	2,66	2,77	—	—
LVI	2,34	—	—	3,23	1,86
LVIII	2,37	—	—	—	1,88

Коэффициенты распределения были определены субстехиометрическим экстракционно-фотометрическим методом. Для определения коэффициентов распределения строились изотермы экстракции - зависимости концентрации АФС в органической фазе от концентрации АФС в водной фазе. Они представляют собой прямые, проходящие через начало координат, свидетельствуя о том, что а распределение не вносят вклад ни процессы ассоциации или димеризации, ни другие подобные явления.

Как и ожидалось, увеличение длины углеводородных цепочек в молекуле АФС приводит к возрастанию коэффициентов распределения за счет увеличения гидрофобности молекулы в целом; с уменьшением числа углеродных атомов в алкильных группах, естественно, наблюдается обратный эффект. Наибольшие значения коэффициентов распределения характерны для  $\alpha$ -аминотиофосфоната (XLIII), что, по нашему мнению, связано с меньшей способностью тиофосфорильной группы по сравнению с фосфорильной образовывать водородные связи с молекулами воды, что приводит к более сильному смещению двухфазного равновесия в сторону органической фазы. Исходя из полученных экспериментальных данных о коэффициентах распределения, мы выбрали в качестве экстрагентов высшие производные аминоксифосфорильных соединений с числом углеродных атомов в алкоксильном радикале не менее пяти

### 3. Экстракция неорганических кислот

Экстракционное извлечение ионов многих металлов, в частности благородных металлов, в **гидрометаллургии** и аналитической химии наиболее часто проводится из кислых сред. При использовании основных **экстрагентов**, как правило, имеет место конкурирующая экстракция минеральных кислот. В связи с этим для понимания химизма процессов экстракции ионов благородных металлов нами предварительно была изучена экстракция ряда неорганических кислот - **хлористо-, бромисто-, иодистоводородных** и азотной кислот. Константы экстракции были определены методом **двухфазного потенциометрического** титрования; их значения приведены в табл. 3:

Таблица 3

Логарифмы констант **экстракции** неорганических кислот  **$\alpha$ -аминофосфонатами** в системе **вода/хлороформ**. Общая концентрация аниона кислоты в водной фазе **0,5 М**.

№	$n_c$	$pK_a$ (25%)	$lgK_{ex}$			
			HCl	HBr	HI	HNO <sub>3</sub>
LXXIII	25	4,97	2,29	2,80	3,30	2,84
LXXIX	23	5,06	2,19	<b>2,73</b>	3,21	2,76
LV	22	4,67	1,74	2,26	2,82	2,30
XIX	13	4,52	1,72	1,99	2,41	2,12

При росте **липофильности** молекулы АФС в последовательности, соответствующей возрастанию числа атомов углерода в молекуле прослеживается отчётливый рост логарифма констант экстракции. Эта тенденция характерна для всех экстрагируемых кислот. **Очевидно**, это связано с тем, что устойчивость ионных **ассоциатов** возрастает с увеличением липофильности ионов, входящих в его состав.

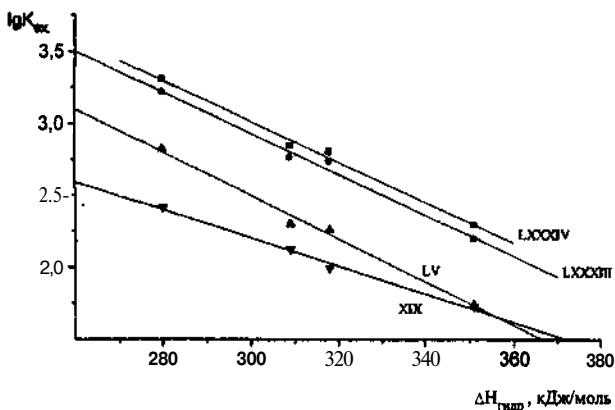


Рис.4. Зависимость логарифма константы экстракции неорганических кислот от энтальпии гидратации их анионов.

Для одного и того же **аминофосфорильного** соединения значения логарифма константы экстракции кислот линейно **связаны** с энтальпиями гидратации соответствующего аниона при 25 °С и бесконечном разбавлении (рис.4).

Согласно полученным экспериментальным данным, легкость экстракции кислот убывает в ряду:  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HNO}_3 < \text{III}$  и определяется изменением сродства к протону и величинами энтальпий гидратации **соответствующих** анионов, что хорошо согласуется с литературными данными об экстракции неорганических кислот **высшими** алифатическими аминами.

#### 4. Экстракция ионов металлов.

Исследования, проведённые ранее, показали перспективность применения  **$\alpha$ -аминофосфонатов** как реагентов для извлечения благородных металлов из солянокислых сред. В этой связи нам представилось интересным изучение экстракции **золота**, платины и палладия тремя **липофильными  $\alpha$ -аминофосфонатами** - бисфосфорилированным амином (**XLIX**), бисфосфорилированным диамином (**LII**), а также монофункциональным  **$\alpha$ -аминофосфонатом (L)**. Все три исследованных реагента проявляют высокую экстрагирующую способность при экстракции золота, однако они резко отличаются по своим экстракционным свойствам по отношению к ионам платины и палладия.

**Бисфосфорилированный** амин (**XLIX**), в отличие от монофункциональных  **$\alpha$ -аминофосфонатов**, для которых характерно понижение **экстрагируемости** платины и палладия с увеличением концентрации соляной кислоты, демонстрирует обратную зависимость: для него наблюдается повышение степени экстракции металлов с ростом кислотности. Это явление, на наш **взгляд**, обусловлено низкой основностью **N,N-бисфосфорилированного** атома азота в (**XLIX**), которая в областях высокой кислотности приводит к увеличению доли **протонированной** формы экстрагента, которая непосредственно участвует в **комплексобразовании** с ионами платины и палладия. Естественно, такой процесс предполагает реализацию **внешнесферного** механизма экстракции, при которой в значительной степени извлекаются также и сопутствующие элементы (Fe, Co, **Cu**, Ni).

**Диаминодифосфонат (LII)** проявляет более **высокую** экстрагирующую способность по отношению к ионам платины и палладия из слабокислых сред, что, очевидно, связано с более высокой основностью диамина (**LII**) по сравнению с его **геминальным** аналогом (**XLIX**). При этом **экстрагируемость** платины и палладия увеличивается с уменьшением кислотности среды за счёт **растущего** вклада **внутрисферного** механизма экстракции.

**Монофосфорилированный** аминофосфонат (**L**), который, по - видимому, характеризуется оптимальным **гидрофильно-липофильным балансом**, показал наилучшие экстракционные свойства, обеспечивая успешное разделение ионов благородных металлов от перечисленных выше сопутствующих элементов. Он проявляет очень высокую эффективность при экстракции благородных металлов **кислотными** растворами реагента из кислых сред с концентрацией соляной кислоты 0,3-0,8 М и при соотношении объёмов органической и водной фаз от 1:8 до 1:20. Наибольшие величины коэффициентов разделения аминофосфонатом (**L**) приведены в таблице 4.

Значения **коэффициентов** разделения [ $K_{разд} = D_{Met_2}/D_{Met_1}$ ] некоторых металлов при экстракции 0.05 М раствором  **$\alpha$ -аминофосфоната (L)** в ксилоле;  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ;  $C_{HCl} = 0.3$  М.

Met <sub>1</sub>	Fe			Си			Co			№		
Met <sub>2</sub>	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
	>6300	450	1250	>1,5·10 <sup>4</sup>	1030	2900	>2·10 <sup>5</sup>	1,44·10 <sup>4</sup>	4·10 <sup>4</sup>	>10 <sup>6</sup>	7,2·10 <sup>4</sup>	2·10 <sup>5</sup>

Таким **образом**, в результате **проведённого** исследования был синтезирован широкий ряд новых АФС, для которых были установлены основные закономерности, отражающие **взаимосвязь** их структурных особенностей с различными физико-химическими характеристиками, такими как **кислотно-основные** и экстракционные **свойства**. Разработанный **метод экстракционного** отделения благородных металлов от **сопутствующих** элементов при помощи одного из полученных АФС отличается простотой в высокой эффективностью, открывая широкие перспективы для дальнейшего исследования прикладных аспектов использования АФС в различных областях науки и промышленности в качестве **высокотехнологичных** продуктов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В **результате** проведенного исследования было синтезировано и охарактеризовано 80 **аминофосфорильных** соединений -  **$\alpha$ -аминофосфонатов**, **аминофосфиноксидов** и  **$\alpha$ -аминофосфинатов** различного **строения**, а также **бифосфорилированных** аминов и **диаминов**, большинство из которых в литературе не описано.

2. Определены значения констант диссоциации полученных **аминофосфорильных** соединений в **водно-2-пропанольных** средах. Выявлены основные **закономерности**, связывающие **структуру** аминофосфорильных соединений и их основность. Установлены линейные зависимости констант диссоциации от состава **водно-2-пропанольных сред**.

3. Исследована экстракция неорганических кислот **аминофосфорильными соединениями**. Установлено, что **константа** экстракции увеличивается с ростом **липофильности** аминофосфорильных **соединений** и с понижением энтальпии гидратации анионов соответствующих кислот.

4. Впервые изучена экстракция благородных металлов бифункциональными аминофосфорильными **соединениями**, а также **липофильным** монофункциональным **аминофосфонатом**. Выявлены оптимальные условия отделения благородных металлов от сопутствующих элементов и показана высокая эффективность экстракционного разделения ионов металлов с **помощью** О,О-ди-(2-этилгексил)-N-бутил-N-октиламинотилфосфоната.

5. Для ряда аминофосфорильных соединений определены коэффициенты **распределения** между водой и органическими растворителями - хлороформом,



четырёххлористым углеродом, нитробензолом, гептанолом и толуолом, позволяющие оценить потери реагента в процессах экстракции.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Захаров С.В., Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р. Синтез и кислотные свойства  $\alpha$ -аминофосфорильных соединений // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сб. научн. трудов, посвященный юбилею профессора В.Ф. Тороповой, Казань, 2000. С. 66-70.
2. Черкасов Р.А., Галкин В.И., Галкина И.В., Гарифзянов А.Р., Захаров С.В., Васильев Р.И. Фосфорорганические аналоги аминокислот -  $\alpha$ -аминофосфонаты: синтез, реакционная способность и новые области применения // Современные проблемы органической химии, Новосибирск, 2001. С. Современные проблемы органической химии. Научная конференция, посвященная 70- летию со дня рождения академика В.А. Коптюга. Тезисы докладов. Новосибирск. Изд. СО РАН. С.45.
3. R. Cherkasov, S. Zaharov, A. Garifzyanov. Synthesis of the Novel Functionalized Aminophosphoryl Compounds // XV International Conference of Phosphorus Chemistry, 2001, Sendai, Japan, PB 037, P. 219.
4. Черкасов Р.А., Галкин В.И., Галкина И.В., Гарифзянов А.Р., Захаров С.В., Васильев Р.И. Фосфорорганические аналоги аминокислот -  $\alpha$ -аминофосфонаты: синтез, реакционная способность и новые области применения // XIX Украинская конференция по органической химии, Тезисы докладов. Львов. Издательство национального университета «Львовская политехника». 2001. С.44.
5. A.R. Garifzyanov, S.V. Zaharov, R.A. Cherkasov. Synthesis and Acid-Base Properties of Some Novel  $\alpha$ -Aminophosphoryl Compounds // XII International Conference of Phosphorus Chemistry, 1999, Kiev, Ukraine. P.64.
6. A.R. Garifzyanov, S.V. Zaharov, S.V. Krukov, G.K. Budnikov. V.F. Toropova. The Extraction of Noble Metals by  $\alpha$ -Aminophosphonates // XI International Conference of Phosphorus Chemistry, 1996, Kazan, Russia., P 147. P.236.
7. R. Cherkasov, S. Zaharov, A. Garifzyanov. Synthesis and Properties of the Novel Functionalized Aminophosphoryl Compounds // Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem. - 2002. - V. 177, №8-9. - P.2131.